

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-217303

(43)Date of publication of application : 09.09.1988

---

(51)Int.Cl. G02B 1/10  
B29D 11/00  
C23C 16/26  
C23C 16/50  
// G02B 1/04

---

(21)Application number : 62-052260

(71)Applicant : MINOLTA CAMERA CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1987

(72)Inventor : MASAKI KENJI  
YASUTOMI HIDEO  
OSAWA MOCHIKIYO

---

## (54) PLASTIC LENS

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title lens difficult to damage and having resistance to environment by using an amorphous carbon film contg. a specified percentage of a hydrogen atom, based on all the component atoms, as the surface protecting film.

**CONSTITUTION:** The amorphous carbon film contg. 30W60atom.% hydrogen atom, based on all the component atoms, is used as the film for protecting the surface of the lens. The surface protecting film is formed by decomposing a compd. having a -3C unsaturated bond by a glow discharge. A 3W6C compd. is more preferably used as the compd. having a -3C unsaturated bond. The unsaturated hydrocarbon, carboxylic acid, and its ester contg. one double bond or the unsaturated hydrocarbons such as ethers and amines contg. -2 double bonds or their mixture can be used as the compd. Such compds. may contain a halogen atom such as fluorine, chlorine, and bromine in their structures.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-217303

⑪ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和63年(1988)9月9日
G 02 B 1/10		Z-8106-2H	
B 29 D 11/00		6660-4F	
C 23 C 16/26		6926-4K	
		6926-4K	
// G 02 B 1/04		7915-2H	審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 プラスチックレンズ

⑮ 特 願 昭62-52260

⑯ 出 願 昭62(1987)3月5日

⑰ 発 明 者	正 木 賢 治	大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地	大阪国際ビル
		ミノルタカメラ株式会社内	
⑱ 発 明 者	保 富 英 雄	大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地	大阪国際ビル
		ミノルタカメラ株式会社内	
⑲ 発 明 者	大 澤 以 清	大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地	大阪国際ビル
		ミノルタカメラ株式会社内	
⑳ 出 願 人	ミノルタカメラ株式会 社	大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地	大阪国際ビル
㉑ 代 理 人	弁理士 青 山 葆	外2名	

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

プラスチックレンズ

##### 2. 特許請求の範囲

1. 表面保護膜を有するプラスチックレンズにおいて、該表面保護膜が全構成原子に対して水素原子を30乃至60atomic %含有してなる非晶質炭素膜であることを特徴とするプラスチックレンズ。

2. 炭素数3以上の不飽和結合を有する化合物をグロー放電分解することにより形成することを特徴とするプラスチックレンズの表面保護膜形成方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

###### 産業上の利用分野

本発明は耐環境性および経時特性に優れた非晶質炭素膜を表面保護膜に有するプラスチックレンズおよびその製造法に関する。

###### 従来技術および問題点

プラスチックレンズは従来から使用されている

ガラスレンズと比較して軽量であり成型性が良いという利点がある反面、傷が付きやすいという欠点を持っている。さらにプラスチックレンズは吸水性が高く、屈折率が経時的に変化し、耐環境性に劣るという問題が存在する。係る欠点を解消するためプラスチックレンズは通常その表面に保護膜が設けられる。

係る保護膜としては、例えばプラズマ化学蒸着法(以下「P-CVD法」という)により形成された保護膜が知られている。

しかし、プラスチックレンズの表面にP-CVD法により表面保護膜を設ける場合、作製時の温度が高く、そのような高温下でも軟化、変形しない素材のものを使用しなければならないため、選択できるプラスチックレンズの種類が限られたものとなる。

###### 本発明が解決しようとする問題点

即ち、本発明は、傷が付きにくく、耐環境性に優れた表面保護膜を有するプラスチックレンズを提供することを目的とする。

さらに、本発明は、あらゆる種類のプラスチックレンズの表面に傷が付きにくく、耐環境性に優れた保護膜を形成できる表面保護膜形成方法を提供することを目的とする。

#### 問題点を解決するための手段

本発明は、表面保護膜を有するプラスチックレンズにおいて、該表面保護膜が全構成原子に対して水素原子を30乃至60atomic%含有してなる非晶質炭素膜であることを特徴とするプラスチックレンズ、および該表面保護膜を炭素数3以上の不飽和結合を有する化合物をグロー放電分解することにより形成することとを特徴とするプラスチックレンズの表面保護膜形成方法に関する。

本発明のプラスチックレンズ表面保護膜は炭素数3以上の不飽和結合を有する化合物をグロー放電分解させることにより形成されたもので、十分硬度があり、耐環境性、例えば大気中の水分等の吸収防止特性に優れている等、プラスチックレンズを有効に保護するものであり、屈折率等のレンズ特性が経時的な変化を受けない。

エステルとしては1H,1H,5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート(C<sub>8</sub>F<sub>8</sub>MA)、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート等を使用できる。

2重結合を2つ以上含有する不飽和炭化水素としては、ブタジエン、ペンタジエン、シクロペンタジエン、スチレン、ベンゼン等を使用することができる。

本発明に使用する炭素数3以上の不飽和化合物は、常温において必ずしも気相である必要はなく、加熱あるいは減圧等により熔融、蒸発、昇華等を經て気化するものであれば、液相でも固相でも使用可能である。表面保護膜をグロー放電分解法で形成するに際して、上記した炭素数3以上の不飽和化合物を選択することにより、従来のグロー放電分解法では形成不可能とされた低い温度(100℃以下)で形成することが可能であり、多種類のプラスチックレンズにまで適用することができ、本発明の応用範囲は非常に広いものとなる。

従って、本発明のプラスチックレンズは軟化点

本発明においてプラスチックレンズとは、一般光学機器に使用されるポリメチルメタクリレート(PMMA:三菱レーヨン社製BR-85)、ポリカーボネート(帝人化成社製K-1300)、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネイト)(PPGバシフィック社製CR-39)等のレンズを意味し、人体に直接使用するコンタクトレンズ等は含まない。

炭素数3以上の不飽和結合を有する化合物としては、炭素数3~6の化合物がより好ましく、2重結合を1つ含有する、不飽和炭化水素、カルボン酸およびそのエステル、あるいはエーテル、アミン等、2重結合を2つ以上含有する不飽和炭化水素またはそれらの混合物を使用することができる。これらの化合物はその構造中にフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子を含有していてもよい。

2重結合を1つ含有する不飽和炭化水素としてはプロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、シクロペンテン等を使用できる。

2重結合を1つ含有するカルボン酸およびその

が100℃よりも低いプラスチック、例えばポリメチルメタクリル酸、ポリスチロール等の素材からなるプラスチックレンズを使用することができる。もちろん、軟化点がそれよりも高いポリカーボネート等の素材からなるプラスチックレンズにも適用できる。

本発明の表面保護膜は、上記不飽和化合物をグロー放電分解して非晶質炭素膜を形成し、水素原子が、全構成原子に対して30乃至60atomic%、好ましくは30~50atomic%、より好ましくは35~50atomic%含有されるように形成する。30atomic%少ないと成膜性が悪く、不透明なあるいは着色した保護膜が形成される。60atomic%より多いと、保護膜がプラスチックレンズから剝離しやすく、また屈折率が経時的に変化する保護膜が形成される。

また、2重結合が二つ以上ある不飽和化合物をグロー放電分解し保護膜を形成した場合、膜中に2重結合が形成されやすい。屈折率等のレンズ特性の経時変化、膜の剝離が生じない保護膜は、上

### 特開昭63-217303(3)

配水素含量を満たす範囲で、2重結合の割合が、 $sp^2$ 炭素と $sp^3$ 炭素の比で表して、 $sp^2$ 炭素: $sp^3$ 炭素が10:1~1:20、好ましくは3:1~1:5、より好ましくは2:1~1:2のときであることが観測された。

本発明の保護膜の水素含量および $sp^2$ 炭素と $sp^3$ 炭素の比は元素分析、赤外吸収スペクトル、 $^1H-NMR$ スペクトルあるいは $^{13}C-NMR$ 等により定数することができる。

本発明の表面保護膜の膜厚としては、50Å~1μm、好ましくは500Å~5000Å、より好ましくは1000Å~3000Åの間に形成する。50Åより薄いと大面積に亘って均一な成膜が困難であり、1μmより厚いと透光性が低下し好ましくない。

本発明の表面保護膜は、炭素数3以上の不飽和化合物とともに炭素数2の不飽和炭化水素エチレン、その他、飽和炭化水素、あるいは保護膜中にヘテロ原子を効果的に添加し得る化合物ガスを混合させて形成することも可能で、係る保護膜は、

第1図は本発明に係るプラスチックレンズ表面保護膜の製造装置で容量結合型プラズマCVD装置を示す。

第1図中、(701)~(706)は常温において気相状態にある原料化合物及びキャリアガスを密封した第1乃至第6タンクで、各々のタンクは第1乃至第6調圧弁(707)~(712)と第1乃至第6流量制御器(713)~(718)に接続されている。

図中、(710)~(721)は常温において液相または固相状態にある原料化合物を封入した第1乃至第3容器で、各々の容器は気化のため第1乃至第3温調器(722)~(724)により与熱可能であり、さらに各々の容器は第7乃至第9調圧弁(725)~(727)と第7乃至第9流量制御器(728)~(730)に接続されている。

これらのガスは混合器(731)で混合された後、主溜(732)を介して反応室(733)に送り込まれる。

途中の配管は、常温において液相または固相状態にあった原料化合物が気化したガスが、途中で凝結しないように、適宜配置された配管加熱器

さらに屈折率、硬度等の特性が改良されたものとなる。

水素含量の範囲と $sp^2$ 炭素と $sp^3$ 炭素の比とは厳密な定量的関係はなく、成膜条件により変化し得るが、一般的には $sp^2$ 炭素量が増えると水素含量は減少する傾向がある。

本発明によるプラスチックレンズ表面保護膜は例えば、気相状態の分子を減圧下で放電分解し、発生したプラズマ雰囲気中に含まれる活性中性種あるいは荷電種を基板上に拡散、電気力、あるいは磁気力等により誘導し、基板上での再結合反応により固相として堆積させる、所謂グロー放電プラズマ重合反応から生成され、直流、低周波、高周波、あるいはマイクロ波等を用いたプラズマ法により生成されるプラズマ状態を経て形成される方法が最も好ましいが、その他にも、本発明の目的の範囲内でイオン化蒸着法、イオンビーム蒸着法、真空蒸着法、あるいはスパッタリング法等を組み合わせるにより形成することも可能である。

(734)により、与熱可能とされている。

反応室内には接地電極(735)と電力印加電極(736)が対向して設置され、各々の電極は電極加熱器(737)により与熱可能とされている。

電力印加電極には、高周波電力用整合器(738)を介して高周波電源(739)、低周波電力用整合機(740)を介して低周波電源(741)、ローパスフィルタ(742)を介して直流電源(743)が接続されており、接続選択スイッチ(744)により周波数の異なる電力が印加可能とされている。

反応室内の圧力は圧力制御弁(745)により調整可能であり、反応室内の減圧は排気系選択弁(746)を介して、拡散ポンプ(747)、油回転ポンプ(748)、あるいは冷却除外装置(749)、メカニカルブースターポンプ(750)、油回転ポンプにより行われる。

排ガスについては、さらに適当な除外装置(753)により安全無害化した後、大気中に排気される。

これら排気系配管についても、常温において液相または固相状態にあった原料化合物が気化したガスが、途中で凝結しないように、適宜配置され

た配管加熱器により、与熱可能とされている。

反応室も同様の理由から反応室加熱器(751)により与熱可能とされ、内部に配された電極上にプラスチックレンズ(752)が設置される。

第1図においてプラスチックレンズ(752)は接地電極(735)に固定して配されているが、電力印加電極(736)に固定して配されてもよく、更に双方に配されていてもよい。

以上の構成において、反応室は、拡散ポンプ(747)により予め $10^{-4}$ 乃至 $10^{-6}$ 程度にまで減圧し、真空度の確認と装置内部に吸着したガスの脱着を行う。

同時に電極加熱器(737)により、電極(738)並びに電極に固定して配されたプラスチックレンズ(752)を所定の温度に維持する。

次いで、第1乃至第6タンク(701)~(706)および第1乃至第3容器(719)~(721)から原料ガスを第1乃至第9流量制御器(713)~(718)、(728)~(730)を用いて定流量化しながら反応室(733)に導入し、圧力調節弁により反応室(733)内を一定の

減圧状態に保つ。

ガス流量が安定化した後、接続選択スイッチ(744)により、たとえば低周波電源(741)を選択し、電力印加電極(736)に低周波電力を投入する。

両電極間には放電が開始され、時間と共に基板(752)上に固相の非晶質炭素膜が形成される。

水素含有量は出発原料ガスの種類、原料ガスと希釈ガス( $H_2$ 、不活性ガス)比、放電パワー、圧力、基板温度、DCバイアス電圧、アニール温度、放電周波数等の製造条件にも依存するが直流電圧源(743)から50V~1KVのバイアス電圧を印加することにより制御できる。即ち、水素含有量はバイアス電圧を大きくすることによって減少し、C:H膜自体の硬度を高くすることができる。こうして形成されたのは非晶質炭素膜よりなる保護膜は硬度が高く、耐吸水性に優れている。

尚、成膜には成膜時と同様の操作により、 $H_2$ 、Ar、He等のガスを用いて予備放電を行い、基板表面を浄化してもよい(以下、ポンパード操作という)。

ス、第2タンク(702)よりブタジエンガスを各々出力圧 $1.0\text{ kg/cm}^2$ の下で第1及び第2流量制御器(713及び714)内へ流入させた。そして各流量制御器の目盛を調整して、水素ガスの流量を60 sccm、ブタジエンガスの流量を60 sccmとなるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管(732)より反応室(733)内へ流入した。各々の流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が2.0 Torrとなるように圧力調節弁(745)を調整した。一方プラスチックレンズ(752)としては、PMMAを用いて、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ(744)により接続しておいた低周波電源(741)を投入し、電力印加電極(736)に120 Wattの電力を周波数400 KHzの下で印加して室温でプラズマ重合反応を開始した。反応開始約80秒後に、反応を停止した。最終的には反応室内の温度は100℃以下であった。

以上の手順でプラスチックレンズ(752)上に厚さ $1000\pm20\text{ \AA}$ 非晶質炭素膜を保護膜として形成した。成膜完了後は、調節弁を閉じ、反応

以下、実施例を挙げて本発明を説明する。

#### 実施例1

第1図に示すグロー放電分解装置に於いて、まず、反応装置(733)の内部を $10^{-6}$  Torr程度の高真空にした後、第1調節弁(707)を解放し、第1タンク(701)より水素ガス出力圧 $1.0\text{ kg/cm}^2$ の下で第1流量制御器(713)内へ流入させた。そして流量制御器の目盛を調整して、水素ガスの流量を230 sccmとなるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管(732)より反応室(733)内へ流入した。流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が0.5 Torrとなるように圧力調節弁(745)を調整し、接続選択スイッチ(744)により接続しておいた高周波電源(741)を投入し、電力印加電極に(736)に15 Wattの電力を周波数13.56 MHzの下で5分間印加し、反応容器(733)内をポンパードした。

次に、再び反応装置(733)の内部を $10^{-6}$  Torr程度の高真空にした後、第1及び第2調節弁(707及び708)を解放し、第1タンク(701)より水素ガ

特開昭63-217303(5)

室(733)内を十分に排気した。

以上のようにして得られた非晶質炭素膜につき、オージェ分析をおこなったところ、含有される水素原子の量は4.9 atomic%であり、鉛筆硬度は7H以上であった。製造条件及び結果を表1にまとめた。

本実施例で得られた表面保護膜を有するプラスチックレンズは、初期の屈折率1.540が40℃、RH90%の環境下、120時間後でも変化しなかった。

また、吸水率については保護膜を形成する前のプラスチックレンズの吸水率0.3%から0.04%に減少した。さらに、40℃、RH90%の環境下に120時間放置した後でも、吸水率は変化しなかった。尚、吸水率はASTM-D-570規格で測定した。

表-1

	ボンバード	保護膜
H <sub>2</sub> (sccm)	230	60
ブタジエン (sccm)		60
電力 (W)	15	120
反応室内圧 (Torr)	0.5	2.0
周波数	13.56MHz	400KHz
時間	5(分)	約60(秒)
重合開始時の温度(℃)		室温
膜厚 (Å)		1000±20
水素含量 (atm.%) = $\frac{H}{\text{全原子}}$		4.9
鉛筆硬度		7H以上

実施例2~3

実施例1と同様に、表2(実施例2)及び表3(実施例3)に示した条件で保護膜を作製し、結果を表中に示した。

表-2

	ボンバード	保護膜
H <sub>2</sub> (sccm)	230	30
プロピレン (sccm)		60
電力 (W)	15	120
反応室内圧 (Torr)	0.5	2.0
周波数	13.56MHz	450KHz
重合開始時の温度(℃)		室温
時間	5(分)	約150(秒)
膜厚 (Å)		1000±20
水素含量 (atm.%) = $\frac{H}{\text{全原子}}$		4.5
鉛筆硬度		7H以上

表-3

	ボンバード	保護膜
H <sub>2</sub> (sccm)	230	60
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> MA (sccm)		60
電力 (W)	15	120
反応室内圧 (Torr)	0.5	2.0
周波数	13.56MHz	400KHz
重合開始時の温度(℃)		室温
時間	5(分)	約35(秒)
膜厚 (Å)		1000±20
水素含量 (atm.%) = $\frac{H}{\text{全原子}}$		3.3
鉛筆硬度		7H以上

なお、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>MAは温調器および加熱器で気化させた状態で使用した。

比較例1~2

実施例1と同様に、表4(比較例1)及び表5(比較例2)に示した条件で保護膜を作製し、結果を表中に示した。

表-4

	ボンバード	保護膜
H <sub>2</sub> (sccm)	230	60
ブタン (sccm)		70
電力 (W)	15	150
反応室内圧 (Torr)	0.5	0.5
周波数	13.56MHz	400KHz
重合開始時の温度(℃)		室温
時間	5(分)	約30(分)
膜厚 (Å)		1000±20
水素含量 (atm.%) = $\frac{H}{\text{全原子}}$		6.6
鉛筆硬度		

比較例1で得られた保護膜は成膜性が悪く、付着性の悪いものであった。

また、実施例1と同様に屈折率、吸水率の変化

特開昭63-217303(8)

を製造した。比較例1で得られたレンズの場合、初期の屈折率1.538から1.542へと変化した。

また吸水率は、初期は0.04%と良かったが、0.1%に増加した。

表-5

	ボンバード	保護膜
H <sub>2</sub> (sccm)	230	30
ブタジイン (sccm)		60
フッ素ガス (sccm)		7
電力 (W)	15	120
反応室内圧 (Torr)	0.5	2.0
周波数	13.56MHz	400KHz
重合開始時の温度(℃)		室温
時間	5(分)	約420(秒)
膜厚 (μ)		1000±20
水素含量 (atm.%) = $\frac{H}{\text{全原子}}$		20
鉛筆硬度		7H

比較例2で得られた保護膜は耐環境性が悪く、レンズ特性に経時変化が見られた。

発明の効果

本発明により得られた表面保護膜を有するプラスチックレンズは高い硬度を有し、傷が付きにくく、かつ耐環境性に優れており、レンズ特性が経時的に変化しない。

本発明の表面保護膜を、従来にない低い温度環境下でグロー放電プラズマ重合により形成することができ、そのため適用できるプラスチックレンズの種類が広範である。

4. 図面の簡単な説明

第1図はプラスチックレンズの表面保護膜製造用装置の一例を示す図である。

図中の記号は以下の通りである。

(701)~(706)…タンク

(707)~(712)及び(715)~(727)…調節弁

(712)~(718)及び(728)~(730)

…流量制御器(マスフローコントローラー)

(719)~(721)…容器 (722)~(724)…加熱器

- (731)…混合器 (732)…主管  
 (733)…反応室 (734)…配管加熱器  
 (735)…接地電極 (736)…電力印加電極  
 (737)…電力加熱器 (738)…高周波電力整合器  
 (739)…高周波電源  
 (740)…低周波電力用整合器  
 (741)…低周波電源 (742)…ローパスフィルタ  
 (743)…直流電源 (744)…接続選択スイッチ  
 (745)…圧力制御弁 (746)…排気系選択弁  
 (747)…拡散ポンプ (748)…油回転ポンプ  
 (749)…冷却除外装置  
 (750)…メカニカルブーストポンプ  
 (751)…反応加熱器 (752)…導電性基板  
 (753)…除外装置

特許出願人 ミノルタカメラ株式会社

代理人 弁理士 青山 滋 ほか2名



第 1 図

